

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345819

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl. C08F 20/06
C08F 2/32

(21)Application number : 05-164014 (71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.06.1993 (72)Inventor : CHIYOUSAKON YOSHINORI
YAKABE MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER ABSORBING RESIN**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a method for producing a highly water absorbing resin by which particles having a moderately large primary particle diameter can stably be obtained by the polymerization.

CONSTITUTION: The highly water absorbing resin having 280-450 μ m primary particle diameter is produced by carrying out the reserved phase suspension polymerization of a water-soluble unsaturated monomer consisting essentially of (meth)acrylic acid and a water-soluble (meth)acrylate in the presence or absence of a cross-linking agent in a hydrocarbon solvent using a radical polymerization initiator. The versed phase suspension polymerization is performed in the coexistence of a water-soluble polymer, sorbitan ester of a fatty acid and sucrose ester of the fatty acid. In the process, the blending ratios of the respective components are set at 0.05-1wt.%, 0.05-5wt.% and 0.05-5wt.% based on the water-soluble unsaturated monomer. The weight ratio of the sorbitan ester of the fatty acid to the sucrose ester of the fatty acid is set at (9:1) to (1:9).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345819

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/06	MLN			
2/32	MCE			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-164014

(22) 出願日 平成5年(1993)6月8日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 丁左近 吉典

岐阜県大垣市木戸町957-28

(72) 発明者 矢ヶ部 正博

大阪府枚方市香里ヶ丘8-31-1

(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【目的】 重合により1次粒子径が280～450 μ m
というように適度に大きい粒子を安定して得ることので
きる高吸水性樹脂の製造法を提供することを目的とす
る。

【構成】 (メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水
溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを架橋剤
の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて
炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させることにより1次粒
子径が280～450 μ mの高吸水性樹脂を製造する方
法である。上記逆相懸濁重合は、水溶性高分子、ソルビ
タン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの共存
下に行い、しかもそのときの各成分の配合割合を、上記
水溶性不飽和モノマーに対し、それぞれ0.05～1重量
%、0.05～5重量%、0.05～5重量%に設定し、かつソ
ルビタン脂肪酸エステルとショ糖脂肪酸エステルとの割
合を重量比で9：1～1：9に設定する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させることにより1次粒子径が280～450 μm の高吸水性樹脂を製造するにあたり、上記逆相懸濁重合を、水溶性高分子、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの共存下に行うこと、およびそのときの各成分の配合割合を、前記水溶性不飽和モノマーに対し、水溶性高分子は0.05～1重量%、ソルビタン脂肪酸エステルは0.05～5重量%、ショ糖脂肪酸エステルは0.05～5重量%に設定し、かつソルビタン脂肪酸エステルとショ糖脂肪酸エステルとの割合を重量比で9:1～1:9に設定することを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1次粒子径が適度に大きい高吸水性樹脂を安定して得ることのできる高吸水性樹脂の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】多量の水を吸収する樹脂として、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、ポリアクリル酸部分中和塩、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、またはこれらの架橋体系などの高吸水性樹脂が知られている。これらの中でも、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合したポリアクリル酸部分中和塩は特に有用である。

【0003】これらの高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、汚泥凝固剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。

【0004】特開平2-153907号公報には、(メタ)アクリル酸並びにそのアルカリ金属塩よりなる群から選ばれるアクリル酸系モノマーを、架橋剤の存在下に、ラジカル重合開始剤を用いて、炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させる方法において、逆相懸濁重合に使用する界面活性剤が、(イ)少なくとも常温で固体状態の外観を持ちかつHLB値が1～8の範囲にあるソルビタン脂肪酸エステルと(ロ)HLB値が1～6の範囲にあるショ糖脂肪酸エステルとの混合界面活性剤である高吸水性ポリマーの製造法が示されている。ここで界面活性剤の添加量は、両者を混合した状態で、モノマーに対して通常0.1～1.0重量部である。なおこの公報の比較例6には、上記混合界面活性剤のほかにさらにヒドロキシエチルセルロースをモノマー7.0重量部に対し2.3重量部加えた例が示されており、平均粒子径490 μm の粒子を得ている。ただしこの粒子は、凝集傾向がある上、吸

水能、吸水速度、保水力が小さいものである。

【0005】特開平2-196802号公報には、平均粒子径100～600 μm 、粒径分布が対数標準偏差値 σ と0.35以下であって、粒子表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂につき開示がある。また、平均粒子径100～600 μm 、粒径分布が対数標準偏差値 σ と0.35以下の重合体粉体の表面を架橋処理する吸水性樹脂の製造方法が示されており、その請求項7には、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/またはポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて、重合不活性な疎水性有機溶媒中に分散・懸濁させ、ラジカル重合開始剤で重合させることにより得ることが示されている。実施例には、モノマー水溶液にヒドロキシエチルセルロースやポリアクリル酸ナトリウムを少量存在させることについても記載がある。また比較例2には、ショ糖脂肪酸エステルに代えてソルビタンモノステアレートを使用して、平均粒子径80 μm の吸水性樹脂粒子を得た例が示されている。

【0006】特開平3-195713号公報には、(メタ)アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩とを主成分とするアクリル酸系モノマーを、水溶性ラジカル重合開始剤およびヒドロキシエチルセルロースの存在下に、分散剤としてのHLB3～6のソルビタン脂肪酸エステルを使用して油中水滴型逆相懸濁重合法によって重合させるに際し、アクリル酸系モノマーの重合を架橋剤の存在下、シクロヘキサン溶媒中で行うようにした高吸水性ポリマーの製造法が示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】高吸水性樹脂は、粒子径が大きいほど水や体液と接触したときママコ現象が防止される。また粒子径が大きいと、たとえば不織布など目の粗い材料と組み合わせる用いたときであっても粒子がその材料の目から漏れ出ないことになる。従って、重合により粒子径が適度に大きい粒子が得られることが強く望まれる。この場合、見掛けの粒子径は大きいても、その粒子が1次粒子の集合体であると、たとえば紙おしめに適用した場合、尿を吸収したときに細かな1次粒子に戻ってしまい、不織布などの材料の目から漏れ出してしまうことがある。

【0008】特開平2-153907号公報の方法は、粒子径をある程度大きくすることに成功しているものの、その実施例からも明らかなように粒子径は200～270 μm 程度であり、さらに粒子径を大にすることが望まれる。この公報の比較例6で得た粒子は、平均粒子径が逆に過大である上、先に述べたように凝集傾向があり、さらには吸水能、吸水速度、保水力が小さいという種々の欠点がある。

【0009】特開平2-196802号公報の吸水性樹脂は、大粒子径の粒子が得られるが、製造条件の許容範囲が狭く、攪拌翼や反応容器の形状、攪拌条件、滴下量

などのわずかの条件の違いにより塊状化する傾向があり、工業的には採用しにくいという問題点がある。これは、分散剤としてのショ糖脂肪酸エステルが本来モノマーとの親和性が高いため、重合反応時に塊状化しやすいと考えられる。

【0010】特開平3-195713号公報の方法は、大粒子径の粒子が得られるように見えるが、粒度分布が広いので微粒子も相当割合で発生する上、得られる粒子は実際には小粒子の集合体であり、1次粒子径は小さいという問題点がある。

【0011】本発明は、このような背景下において、重合により1次粒子径が280~450 μm というように適度に大きい粒子を安定して得ることのできる高吸水性樹脂の製造法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の高吸水性樹脂の製造法は、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させることにより1次粒子径が280~450 μm の高吸水性樹脂を製造するに当たり、上記逆相懸濁重合を、水溶性高分子、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの共存下に行うこと、およびそのときの各成分の配合割合を、前記水溶性不飽和モノマーに対し、水溶性高分子は0.05~1重量%、ソルビタン脂肪酸エステルは0.05~5重量%、ショ糖脂肪酸エステルは0.05~5重量%に設定し、かつソルビタン脂肪酸エステルとショ糖脂肪酸エステルとの割合を重量比で9:1~1:9に設定することを特徴とするものである。

【0013】以下本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明においては、モノマーとして、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを用いる。このモノマーは、(メタ)アクリル酸を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン類などで部分中和することにより取得できる。

【0015】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩との混合比は、重量比で30:70~10:90であることが好ましい。つまり(メタ)アクリル酸の部分中和の程度は、全(メタ)アクリル酸の70~90モル%であることが好ましい。部分中和の程度が小さすぎるときは、吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品が酸性を呈する難があり、部分中和の程度が大きすぎるときは、やはり吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品がアルカリ性を呈する難がある。

【0016】架橋剤は存在させても存在させなくてもよい。架橋剤を用いるときの架橋剤としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコー

ルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどがあげられる。架橋剤の使用量は、モノマー成分に対し0.0001~0.5重量%程度とすることが多い。

【0017】ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩などが例示され、特に水溶性であるものが好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー成分に対して0.01~1重量%程度とすることが多い。

【0018】炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタ、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が例示され、溶媒の沸点、融点、コスト、工業的入手の容易性などを総合考慮すると、n-ヘキサンおよびシクロヘキサンが特に重要である。

【0019】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させる。重合温度は50~90 $^{\circ}\text{C}$ 、重合時間は0.5~5時間程度が適当である。

【0020】そして本発明においては、上記逆相懸濁重合を、水溶性高分子、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの共存下に行う。

【0021】水溶性高分子としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミンなどが例示できる。

【0022】ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソル

ビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタントリスステアレートなどがあげられる。

【0023】ショ糖脂肪酸エステルとしては、ショ糖と、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸などの脂肪酸とのモノ、ジまたはトリエステルがあげられる。

【0024】水溶性高分子、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの配合割合は、水溶性不飽和モノマーに対し、それぞれ0.05～1重量%（好ましくは0.1～1重量%）、0.05～5重量%（好ましくは0.1～1重量%）、0.05～5重量%（好ましくは0.1～2重量%）に設定することが望ましい。この範囲からはずれると、得られる高吸水性樹脂の粒子径が小さくなり、あるいは塊状になったりするおそれがある。またソルビタン脂肪酸エステルとショ糖脂肪酸エステルとの割合は重量比で9：1～1：9（好ましくは5：1～1：5）であることが望ましく、両者のバランスがこの範囲からはずれると、目的粒子径の粒子が安定して得られなくなる。

【0025】重合終了後は、常法に従って生成粒子をろ別し、洗浄、乾燥すれば、目的とする粒子径、つまり1次粒子径が280～450 μ mの高吸水性樹脂が得られる。なおここで言う粒子径は、標準篩を用いて篩分けを行ったときに50重量%が通過するときの篩目に基いて定めた平均粒子径である。

【0026】本発明の方法により得られる高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液や排泄物を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として特に有用である。そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、脱水剤、乾燥剤、調湿剤、汚泥・液状廃棄物の凝固剤、重金属吸着材、薬剤・芳香剤の徐放剤、パップ剤などの用途にも使用できる。

【0027】

【作用】本発明においては、逆相懸濁重合を、水溶性高分子、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの特定割合の共存下に行うように工夫したため、1次粒子径が280～450 μ mの粒子を安定して製造することができる。

【0028】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「%」とあるのは重量%である。

【0029】実施例1

下記に詳述する逆相懸濁重合法により、ポリアクリル酸部分中和塩系高吸水性樹脂を製造した。

*【0030】攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた2リットルのセバラブルフラスコAに、シクロヘキサン800ml、ソルビタンモノステアレート1.56gおよびショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬株式会社製の「DKエステルF-50」）1.56gを仕込み、窒素バブリングを30分間行って、溶存空気およびフラスコ内の空気を追い出した。

【0031】別のセバラブルフラスコBに80%アクリル酸260gを仕込んだ後、28%水酸化ナトリウム水溶液310gを冷却下に徐々に滴下して中和した。ついで、0.5%N、N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液8gとヒドロキシエチルセルロース（フジケミカル株式会社製の「AX-15」）1.04gを添加し、溶解した。溶解後、10%過硫酸アンモニウム水溶液4gを加え、攪拌しながら窒素バブリングを行い、溶存空気を追い出した。

【0032】フラスコAを73℃に昇温した後、フラスコB内の溶液を1.5時間かけて滴下した。重合時の回転数は350rpmに設定した。その後、ジャケットの温水を95℃に保ち、シクロヘキサンと水とを共沸させ、水230mlを追い出した（水の脱水率は70%）。その後、デカンテーションして、生成粒子を温度105℃で3時間乾燥し、目的粒子を得た。この粒子の平均粒子径は300 μ mであった。

【0033】実施例2～3

ソルビタンモノステアレート、ショ糖脂肪酸エステル、ヒドロキシエチルセルロースの添加量を種々変更したほかは実施例1を繰り返した。条件および結果を表1に示す。なお実施例1の条件および結果についても併せて表1に示す。

【0034】比較例1～5

ソルビタンモノステアレート、ショ糖脂肪酸エステル、ヒドロキシエチルセルロースの添加量を種々変更したほかは実施例1を繰り返した。条件および結果を表1に併せて示す。

【0035】比較例6

ソルビタンモノステアレート、ショ糖脂肪酸エステル、ヒドロキシエチルセルロースの対モノマー重量%をそれぞれ0.75%、0.75%、2%前後にしたほかは実施例1を繰り返した。しかしながら、1%を超える量のヒドロキシエチルセルロースの溶解は長時間を要するので実用的でなく、溶解可能な量は2%前後までにとどまり、また中和後の粘度が高くなって取り扱いが困難となる。

【0036】

【表1】

	配合量（対モノマー重量%）			平均粒子径
	ソルビタンモノステアレート	ショ糖脂肪酸エステル	ヒドロキシエチルセルロース	
実施例1	0.75 %	0.75 %	0.5 %	300 μ m

(5)

特開平6-345819

7				8
実施例2	0.75 %	0.75 %	1.0 %	330 μ m
実施例3	0.375%	1.125%	0.25%	320 μ m
比較例1	0.01 %	0.75 %	0.5 %	ブロック化
比較例2	8.0 %	0.75 %	0.5 %	70 μ m
比較例3	0.75 %	0.01 %	0.5 %	顆粒体 [*]
比較例4	0.75 %	8.0 %	0.5 %	240 μ m
比較例5	0.75 %	0.75 %	0.01%	250 μ m

* 1次粒子の凝集体からなる顆粒体、粒子径約10 μ m

【0037】

【発明の効果】作用の項でも述べたように、本発明にお
いては、逆相懸濁重合を、水溶性高分子、ソルビタン脂
肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの特定制割合の
共存下に行うように工夫したため、1次粒子径が280

～450 μ mの粒子を安定して製造することができる。

【0038】得られた粒子は、水や体液と接触したとき
にママコ現象を起こさず、また不織布など目の荒い材料
と組み合わせて用いても漏れなどのトラブルを生ずるこ
とがない。